

## 金属リチウム二次電池用新規電解質溶液の開発と特性向上に関する研究

著者	荒川 正泰
号	1581
発行年	1994
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/10388">http://hdl.handle.net/10097/10388</a>

氏 名	あら かわ まさ やす 荒 川 正 泰
授 与 学 位	博 士 （ 工 学 ）
学位授与年月日	平成 7 年 3 月 15 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 57 年 3 月 東北大学大学院理学研究科化学専攻前期課程修了
学 位 論 文 題 目	金属リチウム二次電池用新規電解質溶液の開発と 特性向上に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 内田 勇      東北大学教授 板谷 謹悟 東北大学教授 宮下 徳治

## 論 文 内 容 要 旨

電子機器の小型・ポータブル化に伴う小型電源として、あるいは電力の有効利用を目指したロードレベリングや電気自動車用電源として、既存の鉛蓄電池やニッケル-カドミウム電池等に代わる高エネルギー密度電池の需要が高まっている。負極として金属リチウムを用いる充電可能なリチウム電池（以後リチウム二次電池と略す）は、高エネルギー密度を実現できる二次電池として期待されている。しかしながらリチウム二次電池は、充放電サイクル寿命が既存の電池に比べ短く、熱的安定性が低いという欠点を有しているため現在のところ実用化には至っていない。

本研究は上記現状を踏まえ、長い充放電サイクル寿命を与える電解質溶液（以後電解質と略す）の開発と、リチウム析出形態や析出したリチウム金属と電解液中の不純物との反応等充放電サイクル寿命に影響を及ぼす要因の解析を通して、リチウム二次電池の特性向上を計った結果をまとめたものである。

### 第 1 章 緒論

リチウム二次電池は高エネルギー密度を実現できる二次電池として期待されているが、他方で充放電サイクル寿命が短く安定性が低いという欠点を有している。この原因は、充放電サイクルを繰り返す毎に充放電には利用できないリチウムが生成し、負極（リチウム極）上に堆積するためであると考えられている。充放電に利用できないリチウムの生成量や熱安定性は、リチウム／電解液界面に形成される薄膜（以後保護膜と略す）の特性に大きく依存する。保護膜とは、リチウムと電解液との反応生成物で、リチウムと電解液とのそれ以上の反応を防止するというリチウム二次電池が

成立する上で最も基本的で重要な役割を有する膜であり、その特性は構成要素である電解液の組成に大きく依存する。従って充放電サイクル寿命や安定性に関する電解液組成および電解液とリチウムとの反応の研究は、リチウム二次電池の開発において極めて重要である。

本研究の目的は充放電サイクル寿命に優れるリチウム二次電池用電解液を見出し、そのイオン伝導率等の物理的特性、安定電圧範囲や反応等の電気化学的特性あるいは電池の充放電寿命を支配する析出リチウムの形態や不純物の影響について調べることで電解液の特性を最大限に利用できる条件を把握して、それを用いたリチウム二次電池（正極：非晶質 $V_2O_5$ ，負極：金属リチウム）を試作し、実用条件下でその有効性を実証することにある。

## 第2章 充放電効率に優れた電解液の探索

リチウム二次電池用電解液開発において、充放電サイクル寿命の指標である充放電効率の高い（充放電効率が高いほど充放電サイクル寿命が長い）電解液の開発は、充放電サイクル寿命向上の観点から極めて重要である。NTTでは過去の研究から、誘電率が高くドナー性の低いエステル系溶媒と粘度が低くドナー性の高いエーテル系溶媒の混合溶媒系電解液を用いることにより、イオン伝導率が高くかつ充放電効率の高い電解液が得られることを見出している。本研究では、これらの電解液系の中で良好な充放電効率を示すエチレンカーボネート（EC）と2-メチルテトラヒドロフラン（2MeTHF）との混合溶媒系電解液に注目し、溶質の種類、溶質濃度および電解液混合比を最適化して、より充放電効率および伝導率に優れた電解液系を探索した。その結果、 $LiAsF_6$ を1.5M溶解した混合比1：1のEC-2MeTHF混合溶媒系電解液が、既知の電解液系に比べ充放電効率の高い優れた電解液系であることを見出した。また同電解液はイオン伝導率が室温で約 $1 \times 10^{-2} S/cm$ と比較的高く、 $-10^\circ C$ でも既知の電解液系に比べ高い伝導率を示すことから、リチウム二次電池の電解液として総合的に優れていることを明らかにした。

## 第3章 $LiAsF_6/EC$ -2MeTHF電解液の電気化学的安定性

電池の充放電にともなう電解液の酸化や還元は、電池の充放電サイクル寿命の劣化をもたらす原因となる。従ってリチウム二次電池用電解液は電位幅が広く、電池の充放電電位範囲において電解液が安定である必要がある。本章では $LiAsF_6/EC$ -2MeTHF電解液の酸化電位および還元電位を測定して電気化学的安定性を調べるとともに、ガスクロマトグラフィーや質量分析等の手法により反応の解析を行った。同電解液の還元が開始する電位は $0.6V(vs. Li/Li^+)$ で、これはAs(V)のAs(III)への還元であるものと推定され、更に $0.5V(vs. Li/Li^+)$ でECの還元によるエチレングスの生成が起こることを見出した。この様にリチウムに対し0V以上で還元される電解液を用いてもリチウム極で電解液の還元が進まないのは、保護膜がリチウムを不動態化するためである。また、酸化が開始する電位は $3.79V(vs. Li/Li^+)$ で、これは2MeTHFの酸化に起因し $\gamma$ -バレルラクトンや2MeTHFの開環重合物等の生成であることを確認した。以上の結果より同電解液は $0.6 \sim 3.79V(vs. Li/Li^+)$ の広い安定電位範囲を有し、充電終止電位が $3.79V$ を越えない正極活物質と組み合わせることにより、充放電サイクル寿命の長いリチウム二次電池を作製できることが示された。更に

他のリチウム二次電池用電解液であるエーテル、エステル等の酸化電位を実測し、これと分子軌道法(MNDO)から計算したHOMOエネルギーとの比較により、両者間に比較的良好な直線関係が見出された。この結果、電解液の酸化電位を分子軌道計算から評価できる見通しを得た。

#### 第4章 リチウム析出形態に起因する充放電効率劣化過程の解析

リチウム二次電池において析出しリチウムの電極からの脱落は、充放電効率の低下をもたらす重要な因子と考えられており、充電時負極に析出するリチウムの形態が密接に影響している。本章ではリチウムの析出・溶出過程の詳細なSEM観察を行うことにより、充放電に利用できないリチウムの生成過程を解明し、充放電に利用できないリチウムの生成モデルを構築した。このモデルにおいてリチウムの析出は針状形態で始まり、その後針状リチウムの先端や屈曲部から粒子状リチウムの析出が起こる。リチウムの析出が針状で始まるのは、保護膜の影響であると考えられる。一方リチウムの溶出は粒子状リチウムの溶出に始まり針状リチウムの溶出が続くが、針状リチウムの溶出では先端ばかりでなく途中の部分からも溶出するため途中で折れ、保護膜で被われたリチウム金属が集電体から電気的に孤立した充放電に利用されないリチウムとなって負極上に堆積する(図1)。また光学顕微鏡を用いたリチウム析出・溶出過程のin situ観察を初めて行い同モデルを検証した。更に充放電効率および析出形態の電流密度、溶質濃度、環境温度による影響を調べ、同モデルに基づく充放電効率の劣化過程を解明した。その結果、粒子状形態のリチウムが発達するほど充放電効率は向上し、針状リチウムの増加は充放電効率を低下させることが分かった。また粒子状リチウムを発達させるためには、イオン濃度の増加、易動度の向上、電析電流密度の低下が有効であるという知見が得られた。

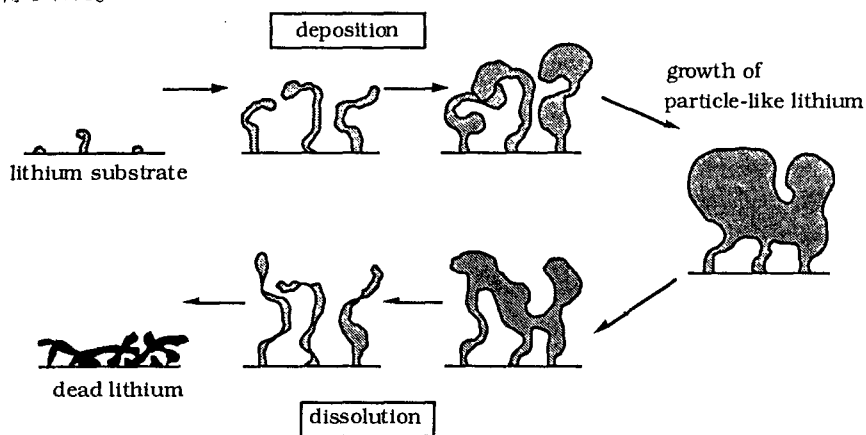


図1 リチウムの析出・溶出過程のモデル

#### 第5章 電解液中の不純物に起因する充放電効率劣化過程の解析

充放電に利用されないリチウムの生成は、電解液中の不純物とリチウムとの反応によっても大きな影響を受ける。本章では $\text{LiAsF}_6/\text{EC-2MeTHF}$ 電解液の各成分における不純物を、ガスクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィー質量分析法で分析しその精製法を確立すると共に、充

放電効率の加速測定法を確立して、不純物の充放電効率に及ぼす影響について調べた。電解液中の主な不純物は水分やアルコール類、エーテルの過酸化物等の有機不純物でこれらは充放電効率を低下させるが、前処理と精密蒸留を組み合わせた精製法によりそれらの除去が可能であり、水分を14 ppm以下、有機不純物を20ppm以下にすることで、精製前の充放電効率91～92%に対し97～98%と大幅な向上が得られた。

## 第6章 電解液に $\text{LiAsF}_6/\text{EC-2MeTHF}$ を用い正極活物質に非晶質 $\text{V}_2\text{O}_5$ を用いた電池の特性

第2章で充放電効率に優れる電解液として $\text{LiAsF}_6/\text{EC-2MeTHF}$ 電解液系を見出し、第3章から5章で同電解液の特性を最大限に利用するため、使用電圧範囲、最適電流密度、温度条件、精製条件等について調べた。本章では同電解液の有効性を示すため、非晶質 $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ ) を正極活物質として用いたコイン型リチウム二次電池を作製し、電解液特性と電池特性との相関関係を調べた。さらに同電池系における電解液特性以外の充放電サイクル寿命に影響を与える要因についても考察を行った。 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ を正極に用いた場合、充電電圧を3.5V以上にすると充電中に正極中のバナジウムが電気化学的に溶出し充放電サイクル寿命が低下することが分かった。またリチウム表面に形成される保護膜の不均一性のため、低電流値で放電するとリチウムの溶出が抵抗の低い部分で局部的に起こり、充電時にはリチウムの溶出した部分に電流が集中する結果、針状形態のリチウムが多く析出し充放電サイクル寿命が低下する現象を見出した。これらの条件を考慮して同電池の充放電試験を行った結果、最大エネルギー密度 $250\text{Wh/kg}$ 以上、最大容量の1/2容量までの充放電サイクル寿命が300回以上と、同一条件における既知の電解液系に比べ優れた特性を示し、電解液の有効性が実証された。

## 第7章 結 論

$1.5\text{MLiAsF}_6/\text{EC-2MeTHF}$ は充放電寿命に優れ、かつ伝導率が高く安定電圧範囲が広い、優れた電解液であることを見出した。

リチウムの析出過程を明らかにし、充放電効率が粒子状形態のリチウム析出が多くなるほど向上することを見出した。粒子状リチウムを発達させるためには、イオン濃度の増加、易動度の向上、電析電流密度の低下が有効であることを示した。

非晶質 $\text{V}_2\text{O}_5$ を正極に用いた電池では、最大エネルギー密度 $250\text{Wh/kg}$ 以上で最大容量の1/2容量までの充放電サイクル寿命が300回以上と同一条件における既知の電解液系に比べ優れた特性を示し、電解液の有効性が実証された。

## 審 査 結 果 の 要 旨

電子機器の小型電源，ロードレベリング用電源，電気自動車電源など高エネルギー密度電池の需要が高まっており，リチウム二次電池はこれらの電源として大きく期待されている。本論文は新規電解質溶液（電解液）の開発と，充放電サイクル寿命に影響を及ぼす要因の解析を通して，長い充放電サイクル寿命を有するリチウム二次電池の実現を目的として行った研究成果をまとめたもので，全編7章よりなる。

第1章は序論であり，本研究の背景と目的について述べている。

第2章では，充放電サイクル寿命特性に優れた電解液としてエチレンカーボネート（EC）と2-メチルテトラヒドロフラン（2MeTHF）の混合溶媒に1.5Mの $\text{LiAsF}_6$ を溶解した電解液（1.5M  $\text{LiAsF}_6$ /EC-2MeTHF）を見出し，同電解液のイオン伝導率等の基本的特性を明らかにしている。

第3章では，同電解液の電気化学的安定性を調べると共に，ガスクロマトグラフィーや質量分析法により反応生成物を分析し，金属リチウムとの反応を考察している。同電解液は0.6～3.79V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) の広い安定電圧範囲を有し，充電終止電位が3.79Vを越えない正極活物質と組み合わせることにより，充放電サイクル寿命の長いリチウム二次電池を作製できることが示された。

第4章では，リチウムの析出・溶出過程を走査型電子顕微鏡による観察や光学顕微鏡を用いた *in situ* 観察からモデル化し，リチウム析出形態と充放電サイクル寿命との関係を明らかにし，粒子形状のリチウムが析出することで充放電サイクル寿命が向上することを確かめている。

第5章では，当電解液中の不純物を分析しその精製法を確立すると共に充放電効率の加速測定法を確立し，不純物の充放電効率に及ぼす影響について調べている。前処理と精密蒸留を組み合わせた精製法により水分を14ppm以下，有機不純物を20ppm以下にすることで，大幅な充放電サイクル寿命の向上が得られている。

第6章では，非晶質 $\text{V}_2\text{O}_5$ を正極活物質として用いたコイン型リチウム二次電池を作製し，電解液特性と電池特性との相関関係を調べている。充電電圧範囲や放電及び充電の電流密度等の条件を最適化して同電池の充放電試験を行い，同一条件における既知の電解液系に比べ優れた特性を実証している。

第7章は，本研究で得られた結果と結論を述べている。

以上，要するに本論文は，長い充放電サイクル寿命を与える新規電解液を開発すると共に，充放電サイクル寿命に影響を及ぼす要因の解析を行い，リチウム二次電池の特性向上を検討したもので，電気化学及び応用化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって，本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。